

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-267677
(43)Date of publication of application : 17.10.1995

(51)Int.Cl.

C03C 8/12
C03C 3/07
C03C 3/105
C03C 8/14

(21)Application number : 06-084059
(22)Date of filing : 29.03.1994

(71)Applicant : NARUMI CHINA CORP
(72)Inventor : FUKUHARA TORU

(54) GLASS FLUX

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide glass flux having low thermal expansion, capable of providing surface gloss and carrying out muffle painting without generating crack in ceramic products.

CONSTITUTION: This glass flux is obtained by melting, cooling and solidifying glass raw materials mixed so as to contain 1-10wt.% of Li_2O , 5-35wt.% of Al_2O_3 , 15-65wt.% of SiO_2 , 20-60wt.% of PbO and 1-30wt.% of TiO_2 and pulverizing the mixture. The glass flux contains preferably lead titanate crystals, β -spodumene crystals or β -eucryptite crystals, etc. A coloring raw material such as pigment or paint for ceramics is preferably added to the glass flux.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.07.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2856069

[Date of registration] 27.11.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-267677

(43) 公開日 平成7年(1995)10月17日

(51) Int.Cl. [°]	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 C	8/12			
	3/07			
	3/105			
	8/14			

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-84059

(22) 出願日 平成6年(1994)3月29日

(71) 出願人 000244305

鳴海製陶株式会社

愛知県名古屋市緑区鳴海町字伝治山3番地

(72) 発明者 福原 徹

名古屋市緑区鳴海町字伝治山三番地 鳴海

製陶株式会社内

(74) 代理人 弁理士 高橋 祥泰

(54) 【発明の名称】 ガラスフラックス

(57) 【要約】

【目的】 セラミック製品にクラックを発生させることなく、表面光沢を与え、絵付けすることができる、低熱膨張のガラスフラックスを提供すること。

【構成】 1~10重量%の Li_2O と、5~35重量%の Al_2O_3 と、15~65重量%の SiO_2 と、20~60重量%の PbO と、1~30重量%の TiO_2 とよりなるように混合したガラス原料を熔融し、冷却後固化後、微粉碎してなる。ガラスフラックスは、チタン酸鉛結晶、 β -スポジューメン結晶、又は β -ユークリプタイト結晶等を含有することが好ましい。ガラスフラックスには、陶磁器用顔料又は絵具等の着色原料が添加されていることが好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Li_2O 1～10重量%

Al_2O_3 5～35重量%

SiO_2 15～65重量%

PbO 20～60重量%

TiO_2 1～30重量%

上記の組成となるようにガラス原料を混合して熔融し、冷却後固化後、微粉碎してなることを特徴とするガラスフラックス。

【請求項2】 請求項1において、上記ガラス原料は、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物、 B_2O_3 、 ZnO のグループから選ばれた1種又は2種以上の溶化剤を含むことを特徴とするガラスフラックス。

【請求項3】 請求項1、又は2において、上記ガラス原料は、 ZrO_2 、 SnO_2 、 WO_3 、 Nb_2O_5 、 P_2O_5 のグループから選ばれた1種又は2種以上の結晶化剤を含むことを特徴とするガラスフラックス。

【請求項4】 請求項1、2、又は3において、上記ガラスフラックスには、陶磁器用顔料、絵具、有機金属のグループから選ばれた1種又は2種以上の着色原料が添加されていることを特徴とするガラスフラックス。

【請求項5】 請求項1乃至3、又は4において、上記ガラスフラックスは、チタン酸鉛結晶、 β -スポンジューメン結晶、又は β -ユークリプタイト結晶の少なくとも1種を含有することを特徴とするガラスフラックス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ガラスフラックスに関するものであり、特に耐熱ガラス製、超耐熱結晶化ガラス製或いは低熱膨張セラミック製の厨房器具、食器等の装飾絵具用ガラスとして用いられる、低熱膨張のガラスフラックスに関する。

【0002】

【従来技術】ガラスフラックスは、例えばセラミック製品とともに焼成することにより熔融し、セラミック製品の表面に溶着して、その表面に光沢を与えるものである。ガラスフラックスを着色原料と共に用いた場合には、セラミック製品に絵付けをすることができる。着色原料としては、従来、主に、酸化鉄、酸化コバルト、酸化マンガン、酸化クロム、酸化チタン等よりなる陶磁器用顔料が用いられていた。

【0003】

【解決しようとする課題】しかしながら、上記ガラスフラックスは、熱膨張率が高い。そのため、セラミック製品が低熱膨張性である場合には、その表面にクラックが発生するおそれがある。また、上記陶磁器用顔料は、熱膨張性が高いものが多い。そのため、上記ガラスフラックスを絵具と共に、セラミック製品の絵付け用として用いた場合には、焼成の際に、ガラスフラックスと絵具との熱膨張差により、セラミック製品の表面にクラックが

発生し、絵具が剥離するおそれがあった。そこで、本発明はかかる従来の問題点に鑑み、セラミック製品にクラックを発生させることなく、表面光沢を与え、また絵付けすることができる、低熱膨張のガラスフラックスを提供しようとするものである。

【0004】

【課題の解決手段】本発明は、 Li_2O 1～10重量%

Al_2O_3 5～35重量%

SiO_2 15～65重量%

PbO 20～60重量%

TiO_2 1～30重量%

上記の組成となるようにガラス原料を混合して熔融し、冷却後固化後、微粉碎してなることを特徴とするガラスフラックスにある。

【0005】本発明において、 Li_2O は、ガラスフラックスの熔融を助け、更に、低熱膨張性結晶である β -ユークリプタイト結晶や β -スポンジューメン結晶を生成させる。 Li_2O の量の下限は1重量%、その上限は10重量%である。1重量%未満の場合には、上記低熱膨張性結晶の生成が少なく、ガラスフラックスが低熱膨張とはならない。一方、10重量%を超える場合には、ガラスフラックスの熱膨張が過度に大きくなる。また、更に、好ましくは、上記と同様の理由により、下限が2.5重量%、上限が5.0重量%である。

【0006】 Al_2O_3 は、 Li_2O と同様に、ガラスフラックスに β -ユークリプタイト結晶や β -スポンジューメン結晶等の低熱膨張性結晶を生成させる。 Al_2O_3 の量の下限は5重量%、上限は35重量%である。5重量%未満の場合には、上記低熱膨張性結晶の生成が不十分となり、ガラスフラックスが低熱膨張性とならない。一方、35重量%を超える場合には、ガラスフラックスの熔融温度が過度に高くなる。また、更に、好ましくは、上記と同様の理由により、下限が10.0重量%、上限が20.0重量%である。

【0007】 SiO_2 は、ガラスフラックスをガラス化し、その結晶骨格構造を網目状に形成する酸化物である。 SiO_2 の量の下限は15重量%、その上限は65重量%である。15重量%未満の場合には、ガラスフラックスのガラス化が不十分であり、熱膨張も大きくなる。一方、65重量%を超える場合には、ガラスフラックスの熔融温度が高くなる。また、更に好ましくは、上記と同様の理由により、下限が22.5重量%、上限が37.5重量%である。

【0008】 PbO は、ガラスフラックスをガラス化し、上記の網目状の結晶骨格構造を切断する、いわゆる網目修飾酸化物である。特に、 PbO は、ガラスフラックスの熔融温度を低下させる効果がある。また、 PbO は、 TiO_2 と同様に、チタン酸鉛結晶(PbTiO_3)の構成物質である。 PbO の量の下限は20重量

%, その上限は60重量%である。20重量%未満の場合には、ガラスフラックスの熔融温度が高くなり、またチタン酸鉛結晶の析出が不十分となる。一方、60重量%を超える場合には、ガラスフラックスの熱膨張が大きくなる。また、更に、好ましくは、上記と同様の理由により、下限が30重量%、上限が50重量%である。

【0009】TiO₂は、PbOと同様にチタン酸鉛結晶の構成物質である。TiO₂の量の下限は1重量%、その上限は10重量%である。1重量%未満の場合には、チタン酸鉛結晶の析出が不十分となる。一方、10重量%を超える場合には、ガラスフラックスの熔融温度が著しく高くなる。また、更に好ましくは、上記と同様の理由により、下限が5.0重量%、上限が15.0重量%である。

【0010】本発明において、上記ガラス原料は、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物、B₂O₃、ZnO等の溶化剤を含んでいることが好ましい。これにより、ガラスフラックスの熔融が促進する。また、上記ガラス原料は、ZrO₂、SnO₂、WO₃、Nb₂O₅、P₂O₅等の結晶化剤を含むことが好ましい。これにより、ガラスフラックスに、β-ユークリプタイト結晶、β-スボジューメン結晶、チタン酸鉛結晶等の低熱膨張性結晶の生成が促進される。

【0011】上記ガラスフラックスは、1~10μmの粒径に微粉碎されていることが好ましい。1μm未満の場合には、粉体のかさが多くなり、取り扱いが困難となるおそれがある。一方、10μmを超える場合には、ガラスフラックスの熔融が不均一となるおそれがある。

【0012】また、上記ガラスフラックスには、陶磁器用顔料、絵具等の着色原料を添加することが好ましい。これにより、陶磁器、陶器、磁器、結晶化ガラス等のセラミック製品に、様々な色彩模様を絵付けすることができる。この場合、ガラスフラックスは、セラミック製品の表面に塗布し、焼成することにより、ガラス原料がセラミック製品の表面に溶着して着色原料を固定する役目を果たす。

【0013】この着色原料の添加量は、ガラス原料100重量部に対し、その下限が1重量部、その上限が10重量部であることが好ましい。1重量部未満の場合には、セラミック製品の表面の着色が薄く、不鮮明となるおそれがある。一方、10重量部を超える場合には、着色原料がセラミック製品から剥離するおそれがある。上記セラミック製品としては、耐熱ガラス製品、超耐熱結晶化ガラス製品、又は低熱膨張セラミック製品等がある。

【0014】

【作用及び効果】本発明のガラスフラックスは、上記の組成からなるガラス原料を含有している。そのため、ガラスフラックスには、チタン酸鉛結晶、β-ユークリプタイト結晶、β-スボジューメン結晶といった低熱膨張

性結晶が析出する。それ故、これらの結晶により、ガラスフラックスの低熱膨張化を図ることができる。

【0015】また、上記チタン酸鉛結晶は上記のごとく低熱膨張性結晶であるだけでなく、誘電率ε_rが190とかなり大きい。そのため、この結晶を多く含むガラスは電子レンジの電波により発熱する。それ故、本発明のガラスフラックスは、電子レンジにより発熱する絵具として使用することができる。更に、本発明のガラスフラックスは、コンデンサ等の誘電体材料として用いることもできる。また、ガラスフラックスは低熱膨張性のため、低熱膨張のセラミック基板の上に、ガラスフラックスから誘電体を形成することにより、寸法精度の高い電子回路基板を作製できる。

【0016】また、ガラス原料は上記の組成からなるため、熔融温度が1200~1300℃と低い。そのため、ガラス原料がガラス化し易い。また、上記の温度でも、ガラス原料が溶解し、上記の低熱膨張性結晶が十分に析出する。それ故、低熱膨張性のセラミック製品の表面に、本発明のガラスフラックスを塗布し、焼成することにより、ガラスフラックスがセラミック製品の表面に強く固着する。また、焼成温度が600~850℃と比較的低温であっても溶解して、セラミック製品の表面に強く固着する。更に、ガラスフラックスがセラミック製品から剥離することもない。

【0017】従って、本発明のガラスフラックスを用いることにより、低熱膨張性のセラミック製品に着色原料を強固に固着させることができる。また、着色原料が低熱膨張性であっても、セラミック製品の表面にクラックが発生することがない。また、着色原料が剥離するおそれもない。以上のごとく、本発明によれば、セラミック製品にクラックを発生させることなく、表面光沢性を与え、また絵付けすることができる、低熱膨張のガラスフラックスを提供することができる。

【0018】

【実施例】

実施例1

本発明の実施例にかかるガラスフラックスは、低熱膨張性のセラミック製品に表面光沢性を付与するための上釉である。上記ガラスフラックスは、ガラス原料を混合して溶解し、冷却固化後、微粉碎したものである。ガラス原料は、2.5重量%のLi₂Oと、10.0重量%のAl₂O₃と、22.5重量%のSiO₂と、50.0重量%のPbOと、15.0重量%のTiO₂とよりなり、これらの各粉末を混合したものである。上記低熱膨張性のセラミック製品は、結晶化ガラスであり、その熱膨張係数は、1.1×10⁻⁶/℃である。

【0019】上記ガラスフラックスを製造するに当たっては、まず、上記組成となるように混合されたガラス原料を1300~1450℃で焼成し、熔融化する。次いで、このガラス原料を水中に流し入れて急冷し、固化す

る。次に、この固形物をボールミルにより微粉砕する。これにより、平均粒径約 $3\mu\text{m}$ のガラスフラックスを得る。該ガラスフラックスの熱膨張係数は $0.90 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ であった。また、ガラスフラックスには、低熱膨張性結晶である β -ユークリプタイト結晶、 β -スポジューメン結晶、及びチタン酸鉛結晶が析出していた。

【0020】上記ガラスフラックス100重量部を、有機バインダー（アクリル系）60重量部と練り合わせ、ペースト状にする。このペーストを、スクリーン印刷により、セラミック製品の表面に印刷し、 840°C で焼成する。これにより、セラミック製品の表面に美しい光沢が出現した。また、ガラスフラックスは、セラミック製品から剥離することなく、その表面に強固に固着した。

【0021】実施例2

本例においては、ガラスフラックスの熱膨張係数及び析出結晶相を測定した。測定に際し、表1に示す種々の組成よりなるガラス原料を用いてガラスフラックスを作製し、それぞれ試料1～12とした。これらのガラスフラックスを、上記実施例1と同様に、有機バインダーと混合し、これをセラミック製品の表面に印刷し、 840°C で焼成した。次に、セラミック製品の表面のガラスフラックスの熱膨張係数及び析出結晶相を測定した。その結果を表1に示した。

【0022】同表より知られるように、試料1～試料12のいずれのガラスフラックスについても、熱膨張係数が低かった。特に、2.5重量%Li、O-10重量%Al、O、-50重量%PbO-15重量%TiO、-22.5重量%SiO、の場合（試料4）には、熱膨張係数が $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 未満と著しく低い。

【0023】また、試料1～試料6には、 β -ユークリプタイト結晶、 β -スポジューメン結晶、及びチタン酸鉛結晶が析出していた。試料7～試料9には、 β -スポジューメン結晶、チタン酸鉛結晶が析出していた。試料10～試料12には、 β -ユークリプタイト結晶が析出していた。

【0024】また、2.5重量%Li、O-10重量%Al、O、を固定し、PbOを30～50重量%とし、TiO、を2.5～20重量%とし、その残りをSiO、とした場合、PbOが30重量%の場合（試料10～試料12）には、チタン酸鉛結晶は生成しなかった。一方、PbOを40重量%以上とした場合（試料1～試料9）には、チタン酸鉛結晶が生成した。

【0025】また、TiO、の量が多すぎると、チタン酸鉛結晶の生成量が多くなり、熱膨張が小さくなるが、更にその含有量が過度になると逆に熱膨張が大きくなる傾向がある。また、いずれの場合にも、 β -スポジューメン結晶、 β -ユークリプタイト結晶、又はチタン酸鉛結晶からなる低熱膨張性結晶が析出して、熱膨張係数を低くしている。

【0026】また、試料1～試料12のガラスフラックスをセラミック製品に印刷し、焼成した場合には、その表面にガラスフラックスが強固に固着していた。また、ガラスフラックスの剥離もなかった。特に、試料4については、焼付表面に光沢があるという特徴があった。

【0027】以上のことから、このガラス原料の組成は、上記のように、ガラスフラックスの熱膨張性と非常に密接な関係がある。また、本発明のガラスフラックスはチタン酸鉛結晶が生成することにより、低熱膨張性となることがわかる。そのため、このガラスフラックスによれば、低熱膨張性のセラミック製品に、クラックを発生させることなく、表面光沢性を与えることができることがわかる。

【0028】また、上記本発明のガラスフラックス100重量部に対し、5重量部の陶磁器用絵具を添加して、セラミック製品の表面に印刷し、焼成した場合には、その表面に美しい色彩模様が出現した。絵具の剥離はなかった。

【0029】

【表1】

表1

試料	ガラス原料 (重量%)					熱膨張	析出結晶相
	Li ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	PbO	TiO ₂		
1	2.5	10.0	35.0	50.0	2.5	3.16	β -Spo, β -Eu, PbTiO ₃
2	2.5	10.0	32.5	50.0	5.0	2.13	β -Spo, β -Eu, PbTiO ₃
3	2.5	10.0	27.5	50.0	10.0	1.70	β -Spo, β -Eu, PbTiO ₃
4	2.5	10.0	22.5	50.0	15.0	0.90	β -Spo, β -Eu, PbTiO ₃
5	2.5	10.0	17.5	50.0	20.0	1.41	β -Spo, β -Eu, PbTiO ₃
6	2.5	10.0	45.0	40.0	2.5	1.80	β -Spo, β -Eu, PbTiO ₃
7	2.5	10.0	42.5	40.0	5.0	2.03	β -Spo, PbTiO ₃
8	2.5	10.0	37.5	40.0	10.0	1.14	β -Spo, PbTiO ₃
9	2.5	10.0	32.5	40.0	15.0	1.89	β -Spo, PbTiO ₃
10	2.5	10.0	55.0	30.0	2.5	0.70	β -Eu
11	2.5	10.0	52.5	30.0	5.0	1.19	β -Eu
12	2.5	10.0	47.5	30.0	10.0	2.33	β -Eu

(熱膨張の単位は、 $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 。 β -Spo : β -スチショナイト, β -Eu : β -ユークリタイト)